

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-52634

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月24日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 14/00			B 0 1 J 14/00	C
B 0 1 F 7/18			B 0 1 F 7/18	B
15/00			15/00	Z
C 0 7 C 67/08			C 0 7 C 67/08	
67/48			67/48	

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-227820

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 8 月10日

(71) 出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 6 番32号

(72) 発明者 塩谷 寛

千葉県市原市西広50-3

(72) 発明者 加藤 良士

千葉県市原市ちはら台 3-28-17

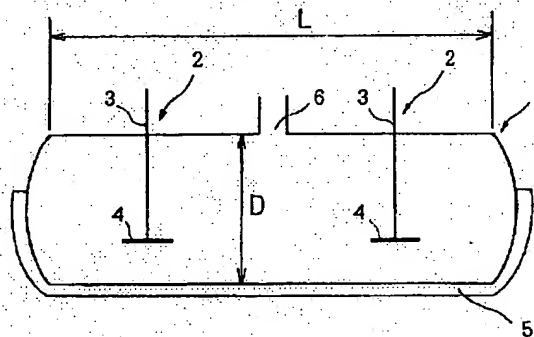
(74) 代理人 弁理士 佐野 弘

(54) 【発明の名称】 反応槽及びカルボン酸エステル製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来より短時間で反応完結を行うことが出来る反応槽を提供する。

【解決手段】 円筒形状を呈する反応槽本体 1 内に貯留された有機酸とアルコールとを攪拌しながらエステル化反応させることにより、カルボン酸エステルを製造すると共に、該反応中に生成する水を含む蒸気を蒸気排出部 6 を介して反応槽本体 1 外に排出する反応槽において、前記円筒形状の反応槽本体 1 を、円筒軸が水平方向を沿うように横置きとすると共に、該反応槽本体 1 に、上下方向に沿い回転駆動される複数本の攪拌軸 3 を円筒軸方向に沿って併設し、該攪拌軸 3 に、前記有機酸とアルコールとを攪拌する攪拌翼 4 を設けた。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 円筒形状を呈する反応槽本体内に貯留された液体を攪拌しながら化学反応させ、該反応中に生成する低沸点物質を含む蒸気を前記反応槽本体外に排出しながら前記反応を行うための反応槽であり、化学反応可能な2種以上の液体を含む原料を前記反応槽本体内に導入するための第1導入部と、前記原料を前記反応槽本体内で攪拌するための攪拌装置と、反応中に生成する低沸点物質を含む蒸気を前記反応槽本体外に排出するための蒸気排出部と、反応生成物を取り出すための生成物排出部とを有する反応槽であって、前記反応槽本体を、円筒軸が水平方向を沿うように横置きに配設したことを特徴とする反応槽。

【請求項2】 円筒形状を呈する反応槽本体内に貯留された有機酸とアルコールとを攪拌しながらエステル化反応させてカルボン酸エステルを製造する際に、該反応中に生成する水を含む蒸気を前記反応槽本体外に排出しながら前記反応を行うための反応槽であり、前記反応槽本体の円筒軸が水平方向に沿うように横置きに配置されており、有機酸とアルコールを含む原料を前記反応槽本体内に導入するための第1導入部と、前記原料を攪拌するために前記円筒軸と垂直な方向に沿って前記反応槽本体に設けられた回転駆動される複数本の攪拌軸及びこれに設置された攪拌翼と、反応中に生成する水を含む蒸気を前記反応槽本体外に排出するための蒸気排出部と、カルボン酸エステルを含む生成物を取り出すための生成物排出部とを有することを特徴とする反応槽。

【請求項3】 前記反応槽本体に、該反応槽本体外から該反応槽本体内のカルボン酸エステルを含む生成物に水及び中和剤を導入するための第2導入部を有することを特徴とする請求項2記載の反応槽。

【請求項4】 前記反応槽本体は、内容積が40 m³より大きく、円筒形状の槽径(D)に対する槽長(L)の比(L/D)が2~4の範囲であることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の反応槽。

【請求項5】 請求項4に記載の反応槽を使用し、有機酸とアルコールを用いてカルボン酸エステルを製造する方法において、前記反応槽本体に、有機酸とアルコールを含む原料を該反応槽本体の内容積に対して50 vol%以上となるように仕込み、該反応槽本体に設けられた攪拌装置によって該混合物を攪拌混合しながら反応させ、該反応中に生成する水を含む蒸気を該反応槽本体の蒸気排出部から該反応槽本体外に排出しながら前記有機酸とアルコールとを反応させることを特徴とするカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項6】 有機酸とアルコールを反応させて得られるカルボン酸エステルを含む生成物を前記反応槽本体中で中和し水洗した後、前記反応槽本体から取り出してカルボン酸エステルを得ることを特徴とする請求項5記載

のカルボン酸エステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、反応槽本体内に貯留された液体を攪拌しながら化学反応させることにより、反応物を製造する反応槽、特に、この反応中に生成する低沸点物質を含む蒸気を蒸気排出部を介して反応槽本体外に排出する機能を備えた反応槽及びこの反応槽を用いたカルボン酸エステルの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来のカルボン酸エステルの製造方法としては、通常比較的小さい縦型円筒形の反応槽を複数並べた連続槽方式を用いて行う連続反応が知られている。

【0003】すなわち、連続槽で、有機酸とアルコールとを攪拌しながらエステル化反応させることにより、カルボン酸エステルを製造する。この反応中には水が生成すると共に、この反応は平衡反応であり、反応を完結させるためには、その生成水を速やかに反応槽外に排出する必要がある。

【0004】この排出方法としては、加熱により水分を蒸発させて、反応槽外に排出した後、コンデンサにより冷却、凝縮させて、アルコールと水を分離して、アルコールは再度反応槽に戻すようにした、反応蒸留法が一般的に用いられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の複数の小型の反応槽を連続させた連続槽方式では、槽の個数が多いほど生産性は高まるものの、同時にプラントの建設コストも高くなる。また、大型の縦型円筒形の反応槽にしようすると、反応蒸留法を用いる反応槽においては、大型化に伴い、反応槽内の反応混合物の液深が増加し、反応槽底部の液圧が高まることから、反応混合液中の生成水の蒸発が阻害され、反応速度が低下し、反応完結までに長時間を要し、十分満足する生産性が得られないという問題があった。

【0006】また、この連続槽方式では、反応によって生成したカルボン酸エステルを含む反応物を中和し、水洗する工程は、この連続槽からなる反応槽とは別に配設された設備を用いて行う、いわゆる別工程であった。

【0007】そこで、この発明は、反応蒸留法を用いる反応槽において、従来より短時間で反応完結を行うことが出来る反応槽を提供することを課題としている。

【0008】また、他の課題としては、反応によって生成したカルボン酸エステルを含む反応物を中和し、水洗する工程も行うことが出来る反応槽を提供するところにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】かかる課題を達成するために、請求項1に記載の発明は、円筒形状を呈する反応

槽本体に貯留された液体を攪拌しながら化学反応させ、該反応中に生成する低沸点物質を含む蒸気を前記反応槽本体外に排出しながら前記反応を行うための反応槽であり、化学反応可能な2種以上の液体を含む原料を前記反応槽本体に導入するための第1導入部と、前記原料を前記反応槽本体で攪拌するための攪拌装置と、反応中に生成する低沸点物質を含む蒸気を前記反応槽本体外に排出するための蒸気排出部と、反応生成物を取り出すための生成物排出部とを有する反応槽であって、前記反応槽本体を、円筒軸が水平方向に沿うように横置きに配設した反応槽としたことを特徴とする。

【0010】請求項2に記載された発明は、円筒形状を呈する反応槽本体に貯留された有機酸とアルコールとを攪拌しながらエステル化反応させてカルボン酸エステルを製造する際に、該反応中に生成する水を含む蒸気を前記反応槽本体外に排出しながら前記反応を行うための反応槽であり、前記反応槽本体の円筒軸が水平方向に沿うように横置きに配置されており、有機酸とアルコールを含む原料を前記反応槽本体に導入するための第1導入部と、前記原料を攪拌するために前記円筒軸と垂直な方向に沿って前記反応槽本体に設けられた回転駆動される複数本の攪拌軸及びこれに設置された攪拌翼と、反応中に生成する水を含む蒸気を前記反応槽本体外に排出するための蒸気排出部と、カルボン酸エステルを含む生成物を取り出すための生成物排出部とを有する反応槽としたことを特徴とする。

【0011】請求項3に記載された発明は、請求項2に記載の構成に加え、前記反応槽本体に、該反応槽本体外から該反応槽本体のカルボン酸エステルを含む生成物に水及び中和剤を導入するための第2導入部を有することを特徴とする。

【0012】請求項4に記載された発明は、請求項1乃至3の何れかに記載の構成に加え、前記反応槽本体は、内容積が40m³より大きく、円筒形状の槽径(D)に対する槽長(L)の比(L/D)が2~4の範囲であることを特徴とする。

【0013】請求項5に記載された発明は、請求項4に記載の反応槽を使用し、有機酸とアルコールを用いてカルボン酸エステルを製造する方法において、前記反応槽本体に、有機酸とアルコールを含む原料を該反応槽本体の内容積に対して50vol%以上となるように仕込み、該反応槽本体に設けられた攪拌装置によって該混合物を攪拌混合しながら反応させ、該反応中に生成する水を含む蒸気を該反応槽本体の蒸気排出部から該反応槽本体外に排出しながら前記有機酸とアルコールとを反応させるカルボン酸エステルの製造方法としたことを特徴とする。

【0014】請求項6に記載された発明は、請求項5に記載の構成に加え、有機酸とアルコールを反応させて得られるカルボン酸エステルを含む生成物を前記反応槽本

体中で中和し水洗した後、前記反応槽本体から取り出してカルボン酸エステルを得るカルボン酸エステルの製造方法としたことを特徴とする。

【0015】上記各請求項に記載のように反応槽本体を円筒軸が水平方向に沿うように横置きとすることにより、従来の縦型のものと比較すると、底部の液圧を低減できると共に、液面表面積を大幅に増大させることができることから、反応により反応系内に生成する低沸点物質を含む蒸気を従来より排出し易くなる結果、縦型の大型の反応槽に比べ反応時間が短縮される。

【0016】また、請求項3又は6に記載の構成によれば、従来の連続槽に比べ、中和水洗等に要していた設備までも含めてプラントコストを低減することが出来る。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施の形態について説明する。

【0018】〔発明の実施の形態1〕図1及び図2には、この発明の実施の形態1を示す。

【0019】まず構成について説明すると、図中符号1は、円筒形状を呈する反応槽本体で、この反応槽本体1は円筒軸が水平方向に沿うように横置きに配設されている。この反応槽本体1は、ここでは、槽径Dが3m、槽長Lが9mに形成され、槽径Dに対する槽長Lの比(L/D)が3に設定されている。

【0020】また、この反応槽本体1には、この本体1内の有機酸とアルコールとを攪拌する攪拌装置2が一對配設されている。これら攪拌装置2は、上下方向に沿って回転駆動される複数本(ここでは2本)の攪拌軸3が、円筒軸方向に沿って少なくとも1列以上の列をなして(ここでは1列)併設されている。そして、この攪拌軸3の下端部には、有機酸とアルコールとを攪拌する攪拌翼4が設けられている。この攪拌翼4は、45度に傾斜して設けられている。

【0021】さらに、反応槽本体1の底面部側には、反応生成水を蒸発させる加熱ヒーター5が外部に配設されている。

【0022】さらにまた、反応槽本体1の上面部には、その反応中に生成する低沸点物質としての水を含む蒸気を反応槽本体1外に排出する蒸気排出部6が形成されると共に、図示していないが、この排出された反応生成水及びアルコールを凝縮するコンデンサー、凝縮されたものをアルコールと水とに分離するデカンター等が配設されている。

【0023】また、図示していないが、有機酸とアルコールを含む原料を反応槽本体1内に導入するための第1導入部と、カルボン酸エステルを含む生成物を取り出すための生成物排出部と、反応槽本体1外から反応槽本体1内のカルボン酸エステルを含む生成物に水及び中和剤を導入するための第2導入部とが、反応槽本体1に設け

られている。

【0024】次に、かかる構成の反応槽を用いてカルボン酸エステルを製造する場合について説明する。

【0025】まず、反応槽本体1内に、「有機酸」として無水フタル酸を13,300kg(89.9kg-mol)、「アルコール」として2-エチルヘキサノールを28,000kg(215.4kg-mol)、それに触媒として、テトライソプロピルチタネートを7kgを加えた後、攪拌装置2の攪拌軸3を回転させて攪拌翼4で攪拌しながら加熱ヒーター5にて220℃まで上昇させ、エステル化反応を行う。

【0026】この反応に伴って、生成する水とアルコールとが蒸発して蒸気排出部6から外部に排出され、コンデンサーにて凝縮された後、デカンターによりアルコールと水に分離され、アルコールは再度反応槽本体1に環流され、無水フタル酸を基準として反応率で99.5%に達した時点で反応終了とし、中和剤として水酸化ナトリウムを30kg添加した後、水を加え水洗し、反応槽本体1下部の生成物排出部からカルボン酸エステルの生成物を取り出した。この時、反応に要した時間は4.5時間であった。

【0027】なお、有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸等の一塩基酸；フタル酸、アジピン酸、セバシン酸、オレイン酸、フマル酸等の二塩基酸；トリメリット酸、ピロメリット酸等の多塩基酸；上記無水フタル酸等の酸無水物が挙げられる。

【0028】また、アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘプタノール、オクタノール、上記2-エチルヘキサノール、ノナノール等の脂肪族アルコール；メタンジオール、エタンジオール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘプタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等の2価のアルコール；ペンタエリスリトール等の多価のアルコール等が挙げられる。

【0029】本発明のカルボン酸エステルの製造法における反応温度等の条件や、触媒、中和剤等は通常のカルボン酸エステルの製造に使用されるものでも良い。また、本発明でいう低沸点物質とは、化学反応可能な2種以上の液体を含む原料を反応させる温度より低い沸点を有する物質である。反応温度は、使用する原料の種類によって適宜選択される。

【0030】このように横型円筒形の反応槽本体1を用いれば、従来の縦型円筒形のものと比較すると、その液深はかなり低減可能となり、反応槽本体1の液圧は従来よりも低くなる。従って、反応混合液中の生成水の蒸発が従来よりも促進されることとなる。

【0031】また、横型円筒形の反応槽本体1とすることにより、縦型の物と比較すると、液面表面積を大幅に増大することができ、この点でも、反応混合液中の生成

水の蒸発が従来よりも促進されることとなる。

【0032】してみれば、反応生成水の除去が容易となるため、エステル化反応速度を従来より促進することが出来、反応完結までの時間を短縮できる。

【0033】具体的には、従来の縦型円筒形状の反応槽のサイズは、L/Dが1.25~1.35が一般的であるため、槽径Dを3.8m、槽長を5mとし、この縦型円筒形状の反応槽と、この実施の形態の反応槽とを比較すると、約55m³の無水フタル酸及び2-エチルヘキサノールの原料を投入した場合には、この実施の形態の反応槽は反応混合物液深が縦型円筒形状の反応槽の約半分になり、蒸発液面面積は約2倍になる。その結果として、この実施の形態によれば、無水フタル酸を基準とした反応率で99.5%に達するまでに要する時間は、縦型円筒形状の反応槽に比して約15%短縮することが可能となった。

【0034】ところで、横型円筒形の反応槽本体1を用いると、槽長方向（横方向）が長くなるため、攪拌装置2による槽内フローパターンが大幅に変化し、均一混合が難しくなることから、従来では、横型円筒形の反応槽の採用が躊躇されてきた。しかし、反応蒸留法を用いる反応槽においては、横型円筒形等することにより、攪拌のデメリットを補っても余りある上記のような大きな利点が得られることを見出し、この発明では、敢えて、横型円筒形としている。そして、攪拌の問題は、横型円筒形の軸方向に沿って適当間隔に、上下方向に沿う複数の攪拌軸3を併設することにより、縦型円筒形の反応槽と同程度の攪拌効率を得ることが出来る。

【0035】〔発明の実施の形態2〕図3及び図4には、この発明の実施の形態2を示す。

【0036】この実施の形態2は、横置きにされた反応槽本体1の両端部側から内部に向けて2本ずつ計4本の加熱ヒーター8が突設され、図4に示すように、この平行に配設された一対の加熱ヒーター8の間に、2本の攪拌軸3が挿通され、この攪拌軸3には、一対の加熱ヒーター8の上方位置に実施の形態1と同様な攪拌翼4が設けられ、一対の加熱ヒーター8の下方位置に後退翼と称される攪拌翼9が設けられている。

【0037】このように加熱ヒーター8を反応槽本体1の内部に突出させることにより、原料の加熱性が向上する。しかも、この加熱ヒーター8の上側には、原料を下方に向けてかく攪拌翼4が設けられ、又、加熱ヒーター8の下側には上方に向けてかく攪拌翼9が設けられているため、加熱ヒーター8を反応槽本体1内部に突出させても攪拌性が低下する部分がなく、反応槽本体1全体に渡って攪拌性を確保できる。

【0038】他の作用は実施の形態1と同様である。

【0039】なお、上記実施の形態では、カルボン酸エステルの製造に用いる反応槽にこの発明を適用したが、これに限らず、反応中に生成する水をはじめとする低沸

点物質を蒸気として排出するようなものであれば、他のものを製造する反応槽にもこの発明を適用できる。また、上記実施の形態では、攪拌装置2が2機設けられているが、3機以上でも良いことは勿論である。さらに、攪拌装置2の攪拌翼4の形状等も上記実施の形態のものに限らず、攪拌翼4は45度に傾斜せず、鉛直方向に沿っているものでも良く、又、上下に複数段設けることもできる。これら攪拌装置2の配置、攪拌翼4の形状、配置等は、反応槽本体1の大きさや形状等に応じて、攪拌性能を確保するため適宜設定する。さらにまた、反応槽本体1の大きさは、上記実施の形態の物に限定されないが、反応槽が大型化するほどに本発明の反応槽の効果は大きく、反応槽の内容積が40m³以上であるときに有効である。また、本発明の反応槽の効果をより有効に活用するためには、この反応槽の内容積に対して50vol%以上の原料を反応槽中に仕込んで反応を行わせると良い。さらに、本発明の反応槽は、生産性等に応じて1基でバッチ反応を行わせても良いし、更にこれに中和剤と水の第2導入部を設けて中和水洗工程までを同一の反応槽内で行わせても良い。また、本発明の反応槽を複数配置した連続槽として連続反応を行っても良い。こうすることで、更なる生産性の向上も可能である。

【0040】

【発明の効果】請求項1乃至3の何れかに記載の発明によれば、横型円筒形の反応槽本体を用いれば、従来の縦型円筒形のものと比較すると、その液深はかなり低減可能となり、反応槽本体の液圧は従来よりも低くなる。従*

*って、反応混合液中の生成水の蒸発を従来よりも促進することができる。

【0041】また、横型円筒形の反応槽本体とすることにより、縦型の物と比較すると、液面表面積を大幅に増大することができ、この点でも、反応混合液中の生成水の蒸発を従来よりも促進することができる。

【0042】してみれば、反応生成水の除去が容易となるため、化学反応速度を従来より促進することが出来、反応完結までの時間を短縮できる。

10 【0043】請求項3又は6に記載の発明によれば、中和水洗工程まで同一の反応槽内で行うことが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施の形態1に係る反応槽の概略正面図である。

【図2】同実施の形態1に係る攪拌装置の斜視図である。

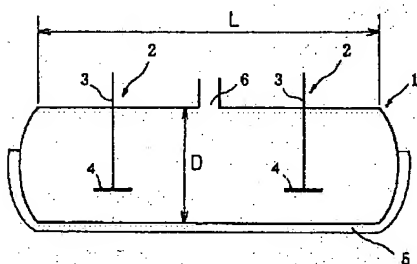
【図3】この発明の実施の形態2に係る反応槽の概略正面図である。

20 【図4】同実施の形態2に係る反応槽の概略側面図である。

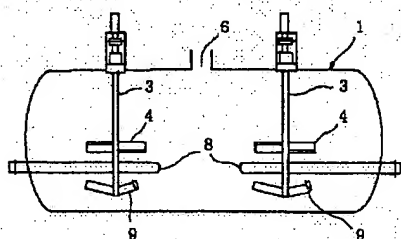
【符号の説明】

- 1 反応槽本体
- 2 攪拌装置
- 3 攪拌軸
- 4 攪拌翼
- 6 蒸気排出部

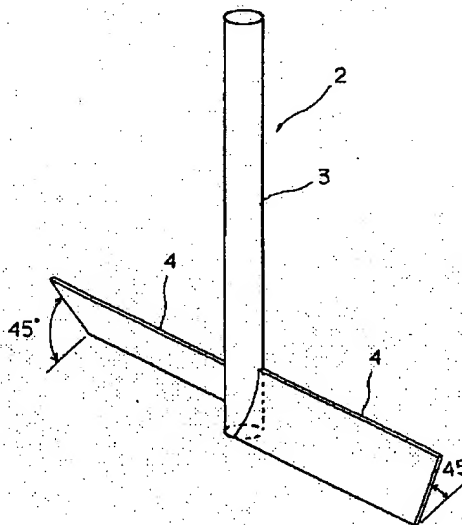
【図1】



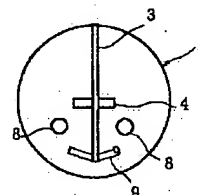
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁸C 0 7 C 69/003
69/007
69/80

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 7 C 69/003
69/007
69/80

技術表示箇所

A

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.